

DOCKET NO.: 268885US0PCT

10/530027  
JC17 Rec'd PCT/PTO 04 APR 2005

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Minoru SENGU, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/12667

INTERNATIONAL FILING DATE: October 2, 2003

FOR: PROCESS FOR THE PRODUCTION OF POLYARYLENE SULFIDE RESINS

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Japan	2002-297656	10 October 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/12667. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

10 / 530027  
02.10.03日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

04 APR 2005

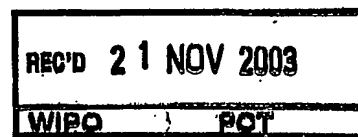
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年 1 0 月 1 0 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 2 9 7 6 5 6  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 2 - 2 9 7 6 5 6 ]

出 願 人                      出光石油化学株式会社  
Applicant(s):

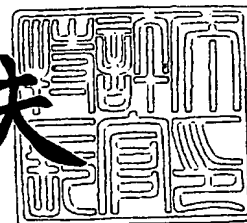


**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 1 月 7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 IP11802

【提出日】 平成14年10月10日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08G 75/02

【発明の名称】 ポリアリレーンスルフィド系樹脂の製造方法

【請求項の数】 4

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1

    【氏名】 千賀 実

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1

    【氏名】 菅 浩一

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1

    【氏名】 大野 富夫

【特許出願人】

    【識別番号】 000183657

    【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100078732

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 大谷 保

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 003171

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0000936

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリアリーレンスルフィド系樹脂の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリアリーレンスルフィド系樹脂を軟化ないし熔融状態で、非プロトン性有機溶媒と水との混合溶媒で洗浄するに際し、洗浄液中に溶解した一部のポリアリーレンスルフィド系樹脂を回収し、再利用することを特徴とするポリアリーレンスルフィド系樹脂の製造方法。

【請求項 2】 洗浄後の洗浄液を冷却し及び／又は洗浄液に水を加えて、洗浄液中に溶解しているポリアリーレンスルフィド系樹脂を沈殿・分離させて回収することを特徴とする、請求項 1 記載のポリアリーレンスルフィド系樹脂の製造方法。

【請求項 3】 請求項 2 記載の方法により回収したポリアリーレンスルフィド系樹脂を、別の新たに洗浄に供するポリアリーレンスルフィド系樹脂に加えて、軟化ないし熔融状態で非プロトン性有機溶媒と水との混合溶媒で洗浄することを特徴とする、ポリアリーレンスルフィド系樹脂の製造方法。

【請求項 4】 請求項 2 記載の方法により回収したポリアリーレンスルフィド系樹脂を、粉碎・乾燥して粉末状として再利用に供する、ポリアリーレンスルフィド系樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はポリアリーレンスルフィド系樹脂の製造方法に関し、さらに詳しくは重合により生成したポリアリーレンスルフィド系樹脂を溶媒で洗浄するに際し、溶媒に溶解された一部の樹脂を回収・再利用することにより、樹脂収量を向上させるポリアリーレンスルフィド系樹脂の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリアリーレンスルフィド系樹脂（以下、「PAS系樹脂」ということがある）、中でも特にポリフェニレンスルフィド（以下、「PPS系樹脂」ということ

がある) 樹脂は、機械的強度、耐熱性、難燃性、耐溶剤性等に優れると共に、良好な電気的特性や高い剛性を有するエンジニアリングプラスチックとして知られており、電子・電気機器部品の素材等の各種材料として広く用いられている。

これらの樹脂の製造には、従来、N-メチル-2-ピロリドン(以下、「NMP」ということがある)等の非プロトン性有機溶媒中でp-ジクロロベンゼン等のジハロゲン化芳香族化合物と硫化ナトリウム等のナトリウム塩とを反応させるという方法が一般に用いられてきた。しかしながら、この方法においてはハロゲン化ナトリウムが副生し、このハロゲン化ナトリウムはNMP等の溶媒に不溶であるため樹脂中に取り込まれてしまい、重合後、多量の水でPAS樹脂を洗浄しても、PAS系樹脂中のハロゲン化ナトリウムを十分に取り除くことはできなかった。

#### 【0003】

そこで、ナトリウム塩に代えてリチウム塩を用いて重合を行うことが注目されてきた。重合中に副生するハロゲン化リチウムはNMP等の多くの非プロトン性有機溶媒(重合用溶媒)に可溶であるので、樹脂中のリチウム濃度を比較的容易に低減することが可能となる。しかしながら、副生したハロゲン化リチウム等が不純物として、PAS系樹脂中に残存し、重合後、多量の水で洗浄しても十分に取り除くことはできなかった。

ポリアリーレンスルフィド系樹脂の製造において副生するアルカリ金属ハロゲン化物を効果的に取り除く方法として、軟化ないし溶状態のポリアリーレンスルフィド樹脂を有機アミド-水混合溶媒等の溶媒で洗浄する方法が提案されている(例えば、特許文献1及び2参照)。しかしながら、これらの洗浄方法では、アルカリ金属ハロゲン化物を効果的に除去することはできるが、ポリアリーレンスルフィド樹脂の一部がアルカリ金属ハロゲン化物と一緒に液相に溶解するため、得られるポリアリーレンスルフィド樹脂の収率が低下するという問題があった。

#### 【0004】

この問題を解決することを目的として、本発明者らはPAS系樹脂が飽和した溶媒を洗浄液として使用する方法を提案した(特許文献3参照)。しかしながら、この方法を実際の製造プロセスに適用した場合には、洗浄工程の洗浄液の流量

の制御が難しい点や製造装置の配管などが複雑になるという問題があり、また、この方法によればPAS系樹脂のロスは少なくなるものの、PAS系樹脂の一部が洗浄液に溶解して洗浄液とともに失われ必ずしも満足すべき収量が得られないという問題があった。

#### 【0005】

##### 【特許文献1】

特開昭61-228023号公報

##### 【特許文献2】

特開平7-207027号公報

##### 【特許文献3】

特開2000-273174号公報

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記の問題に鑑みなされたものであり、重合により生成したポリアリーレンスルフィド系樹脂を溶媒で洗浄するに際し、該樹脂をほとんど損失させることのないポリアリーレンスルフィド系樹脂の製造方法を提供することを目的とするものである。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、ポリアリーレンスルフィド系樹脂を洗浄した洗浄液を冷却すること及び／又は洗浄液に水を加えることによって、溶解したポリアリーレンスルフィド系樹脂を分離回収することができることを見出し、かかる知見に基づいて本発明を完成した。

すなわち、本発明は、以下の内容を要旨するものである。

(1) ポリアリーレンスルフィド系樹脂を軟化ないし熔融状態で、非プロトン性有機溶媒と水との混合溶媒で洗浄するに際し、洗浄液中に溶解した一部のポリアリーレンスルフィド系樹脂を回収し、再利用することを特徴とするポリアリーレンスルフィド系樹脂の製造方法。

(2) 上記(1)の方法において、洗浄後の洗浄液を冷却し及び／又は洗浄液に

水を加えて、洗浄液中に溶解しているポリアリーレンスルフィド系樹脂を沈殿・分離させて回収することを特徴とする、ポリアリーレンスルフィド系樹脂の製造方法。

(3) 上記(2)の方法により回収したポリアリーレンスルフィド系樹脂を、別の新たに洗浄に供するポリアリーレンスルフィド系樹脂に加えて、軟化ないし熔融状態で非プロトン性有機溶媒と水との混合溶媒で洗浄する、ポリアリーレンスルフィド系樹脂の製造方法。

(4) 上記(2)の方法により回収したポリアリーレンスルフィド系樹脂を、粉碎・乾燥して粉末状として再利用に供する、ポリアリーレンスルフィド系樹脂の製造方法。

#### 【0008】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の製造方法においては、ポリアリーレンスルフィド系樹脂(PAS系樹脂)を軟化ないし熔融状態で洗浄することが必要であり、固化状態のPAS系樹脂の洗浄を行うと、アルカリ金属ハロゲン化物等の不純物の除去が充分に行われないという不都合がある。

本発明の製造方法を適用し得るPAS系樹脂に特に制限はなく、例えばp-ジクロロベンゼンと、硫黄源とを有機極性溶媒中でそれ自体公知の方法により重縮合反応させることにより得られるポリアリーレンスルフィド樹脂などが挙げられる。PAS系樹脂は一般にその製造法により実質上線状で分岐、架橋構造を有しない分子構造のものと、分岐や架橋構造を有する構造のものが知られているが本発明においてはそのいずれのタイプのものについても有効である。PAS系樹脂としては、繰返し単位としてパラアリーレンスルフィド単位を70モル%以上、さらに好ましくは80モル%以上含有するホモポリマーまたはコポリマーが挙げられる。共重合構成単位としては、例えばメタフェニレンスルフィド単位、オルソフェニレンスルフィド単位、p, p'-ジフェニレンケトンスルフィド単位、p, p'-ジフェニレンスルホンスルフィド単位、p, p'-ビフェニレンスルフィド単位、p, p'-ジフェニレンエーテルスルフィド単位、p, p'-ジフェニレンメチレンスルフィド単位、p, p'-ジフェニレンクメニルスルフィ



ド単位、ナフチルスルフィド単位などが挙げられる。また、本発明のポリアリーレンスルフィドとしては、前記の実質上線状ポリマーの他に、モノマーの一部として3個以上の官能基を有するモノマーを少量混合使用して重合した分岐または架橋ポリアリーレンスルフィドや、また、これを前記の線状ポリマーにブレンドした配合ポリマーも本発明製造方法の適用対象とすることができる。

#### 【0009】

本発明の製造方法を適用し得るPAS系樹脂は、極性有機溶媒中でジハロゲン化芳香族化合物と金属硫化物とを反応させることによって得ることができる。

このPAS系樹脂の製造に用いられるジハロゲン化芳香族化合物としては、例えばm-ジハロベンゼン、p-ジハロベンゼン等のジハロゲンベンゼン類；2,3-ジハロトルエン, 2,5-ジハロトルエン, 2,6-ジハロトルエン, 3,4-ジハロトルエン, 2,5-ジハロキシレン；1-エチル-2,5-ジハロベンゼン, 1,2,4,5-テトラメチル-3,6-ジハロベンゼン, 1-ノルマルヘキシル-2,5-ジハロベンゼン, 1-シクロヘキシル-2,5-ジハロベンゼンなどのジハロゲンアルキル置換ベンゼン類又はジハロゲンシクロアルキル置換ベンゼン類；1-フェニル-2,5-ジハロベンゼン, 1-ベンジル-2,5-ジハロベンゼン, 1-p-トルイル-2,5-ジハロベンゼン等のジハロゲンアリール置換ベンゼン類；4,4'-ジハロビフェニル等のジハロゲンビフェニル類；1,4-ジハロナフタレン, 1,6-ジハロナフタレン, 2,6-ジハロナフタレン等のジハロゲennaフタレン類などが挙げられる。

#### 【0010】

また、このPAS系樹脂の製造に用いられる金属硫化物としては、硫化ナトリウム, 硫化リチウム, 硫化カリウム等のアルカリ金属化合物に代表される金属硫化物を主として用いることができる。これらは一種単独で、または二種以上を混合して用いてもよい。また、アルカリ土類金属硫化物や他の硫黄源を併用して用いることもできる。

#### 【0011】

本発明に用いられる非プロトン性有機溶媒としては、一般に、非プロトン性の極性有機化合物（たとえば、アミド化合物, ラクタム化合物, 尿素化合物, 有機

イオウ化合物、環式有機リン化合物等)を、単独溶媒として又は混合溶媒として好適に使用することができる。

これらの非プロトン性の極性有機化合物のうち、上記アミド化合物としては、たとえば、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジエチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジエチルアセトアミド、N，N-ジプロピルアセトアミド、N，N-ジメチル安息香酸アミドなどを挙げることもできる。

#### 【0012】

また、上記ラクタム化合物としては、たとえば、カプロラクタム、N-メチルカプロラクタム、N-エチルカプロラクタム、N-イソプロピルカプロラクタム、N-イソブチルカプロラクタム、N-ノルマルプロピルカプロラクタム、N-ノルマルブチルカプロラクタム、N-シクロヘキシルカプロラクタム等のN-アルキルカプロラクタム類、N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、N-エチル-2-ピロリドン、N-イソプロピル-2-ピロリドン、N-イソブチル-2-ピロリドン、N-ノルマルプロピル-2-ピロリドン、N-ノルマルブチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、N-メチル-3-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-3-メチル-2-ピロリドン、N-メチル-3，4，5-トリメチル-2-ピロリドン、N-メチル-2-ピペリドン、N-エチル-2-ピペリドン、N-イソプロピル-2-ピペリドン、N-メチル-6-メチル-2-ピペリドン、N-メチル-3-エチル-2-ピペリドンなどを挙げることもできる。

#### 【0013】

また、前記尿素化合物としては、たとえば、テトラメチル尿素、N，N'-ジメチルエチレン尿素、N，N'-ジメチルプロピレン尿素などを挙げることもできる。

さらに、前記有機イオウ化合物としては、たとえば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジフェニルスルホン、1-メチル-1-オキソスルホラン、1-エチル-1-オキソスルホラン、1-フェニル-1-オキソスルホランなどを、また、前記環式有機リン化合物としては、たとえば、1-メチル-1-

オキソホスホラン、1-ノルマルプロピル-1-オキソホスホラン、1-フェニル-1-オキソホスホランなどを挙げることができる。

これら各種の非プロトン性極性有機化合物は、それぞれ一種単独で又は二種以上を混合して、さらには、本発明の目的に支障のない他の溶媒成分と混合して、前記非プロトン性有機溶媒として使用することができる。

前記の各種の非プロトン性有機溶媒の中でも、好ましいのはN-アルキルカプロラクタム及びN-アルキルピロリドンであり、特に好ましいのはN-メチル-2-ピロリドンである。

#### 【0014】

本発明においては、PAS系樹脂の溶解性を制御するために、洗浄溶媒として非プロトン性有機溶媒とともに一定割合の水を添加することが必要であり、上記の非プロトン性有機溶媒と水との混合溶媒をPAS系樹脂の洗浄に用いる。非プロトン性有機溶媒と混合して用いる水には特に制限はないが、蒸留水が好ましい。非プロトン性有機溶媒と水との混合比は質量比（非プロトン性有機溶媒／水）で55／45～95／5とすることが好ましく、65／35～90／10が特に好ましく、70／30～85／10がさらに好ましい。

水の混合比率が45重量%を超えると、PAS系樹脂が軟化ないし熔融状態になりにくく、PAS系樹脂が固化する可能性がある。また、水の混合比率が5重量%未満では、PAS系樹脂が全て溶解して均一な溶液となるため、洗浄することができない。

#### 【0015】

洗浄時のPAS系樹脂の濃度は、非プロトン性有機溶媒1リットルに対し、洗浄されるPAS系樹脂を10～400gとすることが好ましく、特に好ましくは50～300g、さらに好ましくは100～250gである。洗浄時のPAS系樹脂の量が400gを超えると洗浄効率が低下する傾向にあり、また、10g未満では経済性に劣るものとなる。

#### 【0016】

洗浄温度は、220～300℃が好ましく、特に230～270℃が好ましく、さらに240～260℃が好ましい。洗浄温度が300℃を超えるとPAS系

樹脂が分解し、220℃未満ではPAS系樹脂が軟化ないし溶融しない。

#### 【0017】

本発明の製造方法においては、上記のようにしてPAS系樹脂を洗浄した後、この洗浄液を冷却し、及び／又は水を加えることによって、溶解したPAS系樹脂を洗浄液から沈殿させて回収する。この場合、冷却は溶解しているPAS系樹脂が沈殿を生成する温度であれば得に制限はないが、一般的には200℃以下が好ましく、150℃以下が更に好ましく、100℃以下が特に好ましい。

また、水を添加する場合は、水の添加量は溶解しているPAS系樹脂が沈殿を生成する量であればよいが、水を加えた後の組成がN-メチル-2-ピロリドン(NMP)などの溶剤に対して50質量%より多くなる量を添加することが好ましく、80質量%より多くなる量を添加することがさらに好ましい。また、PAS系樹脂が溶解している洗浄液を、予め蒸留等の操作に付して濃縮することがより好ましい。

#### 【0018】

このようにして沈殿したPAS系樹脂を分離・回収する方法としては、遠心分離、濾過、静置分離等の従来から固液分離に用いられている手段を用いることができる。分離されたPAS系樹脂は、湿潤状態のままで次の洗浄に供するPAS系樹脂に加えてもよいし、洗浄した後乾燥して粉末状の固体PAS樹脂として回収し、これを製品のPAS系樹脂に混合することもできる。

また、本発明の応用として、PAS系樹脂の重合と洗浄とを複数回繰り返す図1に示すようなプロセスとすることができる。例えば、PAS系樹脂を重合した後、非プロトン性有機溶媒と水との混合溶媒（洗浄溶媒）で洗浄し（第1洗浄系）、この洗浄液に溶解した一部のPAS系樹脂を沈殿・回収し（ポリマー2）、溶融洗浄系へ直接リサイクルする連続プロセスとすることができる（Case 1）。また、場合によっては、ポリマー2を精製・乾燥した後、洗浄処理を経て得られたポリマー1に混合するプロセスとすることもできる（Case 2）。

#### 【0019】

##### 【実施例】

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例に

よってなんら限定されるものではない。ここで、「%」は、特に注記しない限り質量基準である。

### 【0020】

比較例:

1 リットルのオートクレーブに硫化リチウム 25.0 g (0.544 モル)、p-ジクロロベンゼン 80.0 g (0.544 モル)、水酸化リチウム一水和物 1.14 g (0.0272 モル)、水 4.41 g (0.245 モル) 及び NMP 235 ミリリットルを入れ、260℃で3時間重合反応を行った。

反応終了後、塩化アンモニウム水溶液 (塩化アンモニウム 2.33 g, 水 28.7 g) 及び N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 28.7 g を加え、260℃で10分間攪拌し、攪拌を停止して10分経過後にインナーパイプより液相を抜き出した。続いて、NMP-水混合溶媒 (NMP: 236 ミリリットル、水: 33.6 グラム) をオートクレーブに加え、オートクレーブを再び昇温し、260℃となった時点で10分間攪拌洗浄し、攪拌を停止して10分経過後にインナーパイプより液相を抜き出した。同様に、この洗浄操作を4回繰り返した。その後、オートクレーブの蓋を開けて、ケーキ状をした精製されたポリフェニレンスルフィド樹脂を得た。このポリフェニレンスルフィド樹脂を粉碎し、残留する NMP を真空乾燥によって除去した。

得られたポリフェニレンスルフィド樹脂の収量は38.3 グラムであり、理論収量 (58.8 グラム) の65%であった。また、ポリフェニレンスルフィド樹脂中に残留リチウム量は10 ppm 以下であった。

### 【0021】

実施例 1:

上記の比較例において、4回の洗浄操作でインナーパイプより抜き出された洗浄液を全量回収した結果、合計で1380 グラムであった。この洗浄液を50℃まで冷却し、ポリフェニレンスルフィド樹脂を沈殿させた。次いで、この沈殿物を遠心分離機にかけて遠心分離し、湿潤状態のポリフェニレンスルフィド樹脂として57.5 グラムを得た。この含液率は80%であったので、回収したポリフェニレンスルフィド樹脂は、乾燥重量として11.76 グラムであった。

次に、同じ条件と方法でパラジクロロベンゼンの重合反応を行い、反応終了後の塩化アンモニウム水溶液（塩化アンモニウム 2.33 g, 水 28.7 g）及び NMP 28.7 g を加える際に、先ほど回収した湿潤状態のポリフェニレンスルフィド樹脂 57.5 グラムを加えた。その後の洗浄操作は比較例と同一の条件と方法で行い、ケーキ状をした精製されたポリフェニレンスルフィド樹脂を得た。得られたポリフェニレンスルフィド樹脂の収量は 47.8 グラムであり、理論収量（58.8 グラム）の 81% であった。また、このポリフェニレンスルフィド樹脂中の残留リチウム量は 10 ppm 以下であった。

### 【0022】

#### 実施例 2:

比較例と同様にしてパラジクロロベンゼンの重合とその後の洗浄操作を行い、4 回の洗浄操作でインナーパイプより抜き出された洗浄液の全量の 1380 グラムを回収した。この回収した洗浄液を減圧蒸留にかけて、水と NMP を主成分とする留分 920 グラムを除去した。蒸留残渣を 100℃ 以下に冷却し、水 1840 グラムを加えて、ポリフェニレンスルフィド樹脂を沈殿させた。この時の添加した水の量は、NMP に対して 82% に相当する量であった。次いで、この沈殿物を遠心分離機にかけて遠心分離し、湿潤状態のポリフェニレンスルフィド樹脂として 96.5 グラムを得た。この含液率は 80% であったので、回収したポリフェニレンスルフィド樹脂は、乾燥重量としては 19.3 グラムであった。

次に、比較例と同一の条件と方法でパラジクロロベンゼンの重合反応を行い、1 回目の洗浄として NMP-水混合溶媒（NMP: 236 ml、水: 33.6 g）を加える代わりに、上記で回収した湿潤状態のポリフェニレンスルフィド樹脂として 96.5 グラムと NMP 300 ミリリットルをオートクレーブに加えて第 1 回目の洗浄操作を行い、以降は比較例と同様の条件と方法によって精製されたポリフェニレンスルフィド樹脂を得た。得られたポリフェニレンスルフィド樹脂の収量は 53.3 グラムであり、理論収量（58.8 グラム）の 91% であった。また、残留リチウム量は、10 ppm 以下であった。

### 【0023】

#### 実施例 3:

実施例 2 と同様にしてパラジクロロベンゼンの重合反応と洗浄操作を行い、回収した洗浄液 1380 グラムを減圧蒸留にかけて、水と NMP を主成分とする留分 920 グラムを除去した。蒸留残渣を 100℃以下に冷却し、水 1840 グラムを加えて、ポリフェニレンスルフィド樹脂を沈殿させた。この時の添加した水の量は、NMP に対して 82% に相当する量であった。次いで、この沈殿物を遠心分離機にかけて遠心分離し、湿潤状態のポリフェニレンスルフィド樹脂として 96.5 グラムを得た。この含液率は 80% であったので、回収したポリフェニレンスルフィド樹脂は、乾燥重量としては 19.3 グラムであった。これを 80℃の熱水 1840 グラムで 2 回洗浄した後、120℃にて乾燥し、17.8 グラムのポリフェニレンスルフィド樹脂を得た。このポリフェニレンスルフィド樹脂中の残留リチウム量は 10 ppm 以下であった。

一方、上記の 4 回の洗浄操作を経て精製されたポリフェニレンスルフィド樹脂として 38.3 グラムが得られた。これと上記で回収して得られたポリフェニレンスルフィド樹脂を合計すると 56.1 グラムとなり、理論収量 (58.8 グラム) に対して 95% の収率で回収できたこととなる。

#### 【0024】

#### 【発明の効果】

本発明の製造方法によれば、ポリアリーレンスルフィド系樹脂をほとんど損失させることなく、該樹脂から効果的にアルカリ金属ハロゲン化物を除去することができ、高い収率で精製したポリアリーレンスルフィド系樹脂を得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

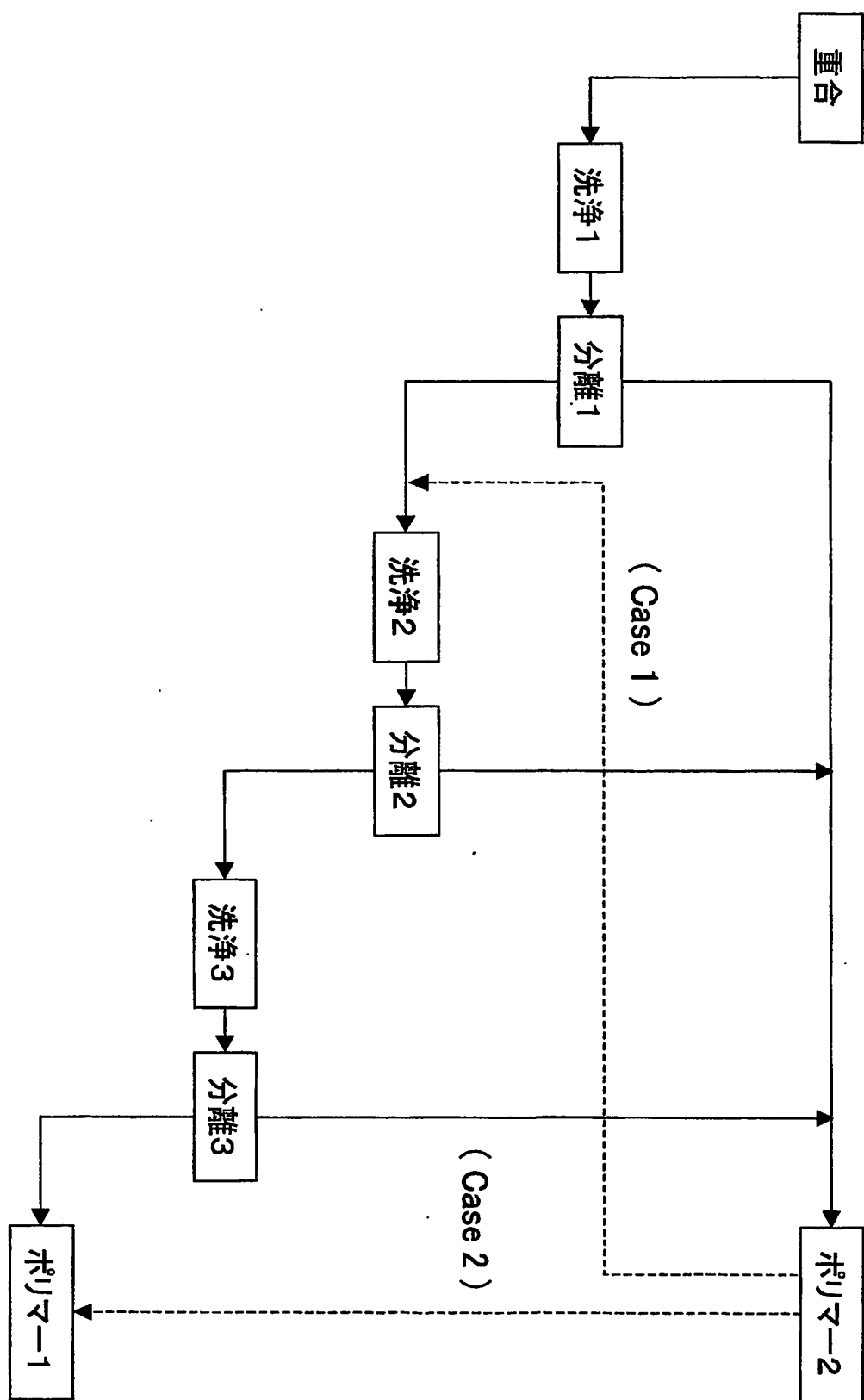
【図 1】 本発明を応用した、重合と洗浄との連続プロセスを示すフロー図である。

【書類名】

図面

【図 1】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 重合により生成したポリアリーレンスルフィド系樹脂を溶媒で洗浄するに際し、該樹脂をほとんど損失させることのないポリアリーレンスルフィド系樹脂の製造方法を提供すること。

【解決手段】 本発明は、ポリアリーレンスルフィド系樹脂を軟化ないし熔融状態で、非プロトン性有機溶媒と水との混合溶媒で洗浄するに際し、洗浄液中に溶解した一部のポリアリーレンスルフィド系樹脂を回収し、具体的には、洗浄後の洗浄液を冷却し、及び／又は洗浄液に水を加えて、洗浄液中に溶解しているポリアリーレンスルフィド系樹脂を沈殿・分離させて回収し、再利用することを特徴とするポリアリーレンスルフィド系樹脂の製造方法である。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 2 9 7 6 5 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 8 3 6 5 7 ]

1. 変更年月日

2 0 0 0 年 6 月 3 0 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都墨田区横網一丁目 6 番 1 号

氏 名

出光石油化学株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**